

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

SUZUKI, Shunichiro
SUZUKI & ASSOCIATES
Gotanda Yamazaki Bldg. 6F, 13-6,
Nishigotanda 7-chome
Shinagawa-ku, Tokyo 141-0031
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 19 October 2001 (19.10.01)	
Applicant's or agent's file reference SF-778 /	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/JP01/06376 /	International filing date (day/month/year) 24 July 2001 (24.07.01) /
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 26 July 2000 (26.07.00) /
Applicant MITSUI CHEMICALS, INC. et al /	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
26 July 2000 (26.07.00) /	2000-225759 /	JP /	10 Sept 2001 (10.09.01)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Tessadel PAMPLIEGA <i>Tedp</i>
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.83.38

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c); first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

SUZUKI, Shunichiro
SUZUKI & ASSOCIATES
Gotanda Yamazaki Bldg. 6F, 13-6,
Nishigotanda 7-chome
Shinagawa-ku, Tokyo 141-0031
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 31 January 2002 (31.01.02)		
Applicant's or agent's file reference SF-778		IMPORTANT NOTICE
International application No. PCT/JP01/06376	International filing date (day/month/year) 24 July 2001 (24.07.01)	
		Priority date (day/month/year) 26 July 2000 (26.07.00)
Applicant MITSUI CHEMICALS, INC. et al		

1. Notice is hereby given that the International Bureau has **communicated**, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this notice:
KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:
CN,EP,JP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 31 January 2002 (31.01.02) under No. WO 02/08305

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a **demand for international preliminary examination** must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination (at present, all PCT Contracting States are bound by Chapter II).

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the **national phase**, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and the PCT Applicant's Guide, Volume II.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer J. Zahra
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.91.11

PCT

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
(PCT18条、PCT規則43、44)

出願人又は代理人 の書類記号 SF-778	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP01/06376	国際出願日 (日.月.年) 24.07.01	優先日 (日.月.年) 26.07.00
出願人(氏名又は名称) 三井化学株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 4 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。
☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☐ 出願人が提出したものを承認する。

☒ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

第Ⅲ欄 要約 (第1ページの5の続き)

本発明に係るエチレン共重合体は、
エチレンと炭素数3～20の α -オレフィンとの共重合体 (A-1) で
あって、

(a) 190℃における2.16kg荷重でのメルトインデックス (MI2) が
0.0001～1000g/10分、

(b) 密度が0.899g/cm³以下、

(c) 重合体のビニル基量とMI2との関係が次式[c]を満足し、

(ビニル基量:個/1000個の炭素) $\leq 0.018038 + 0.003259 \times \log (MI2)$

.....[c]

(d) 重合体のビニリデン基量とMI2との関係が次式[d]を満足する

(ビニリデン基量:個/1000個の炭素) $\leq 0.018038 + 0.003259 \times \log (MI2)$

.....[d]

という特徴を有する。

このエチレン共重合体 (A-1) は、機械物性・成形加工性・成形加工時の熱安定性・耐熱老化性に優れ、フィルム・シート等の成形体、樹脂改質材、ゴム弾性体として使用できる。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C08F210/02, C08L23/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C08F210/00-210/18, C08L23/00-23/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y.	JP 6-298825 A (出光興産株式会社) 25. 10月. 1994 (25. 10. 94), 全明細書 & WO 94/18250 A1 & WO 94/19381 A1 & EP 683184 A1 & EP 690079 A1 & US 5747620 A1 & US 6121402 A1	1-22

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 09. 01

国際調査報告の発送日

16.10.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三谷 祥子

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	EP 416815 A2 (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 13. 3月. 1991 (13. 03. 91), 全明細書 & JP 3-163088 A & WO 94/7928 A1 & JP 8-506135 A & US 5869575 A & US 5872201 A & US 6013819 A1 & US 6025448 A1 & EP 1044995 A1	1-22
PX	JP 2000-239457 A (三井化学株式会社) 5. 9月. 2000 (05. 09. 00), 全明細書 (ファミリーなし)	1-22



(57) 要約:

本発明に係るエチレン共重合体は、
エチレンと炭素数 3 ～ 20 の α -オレフィンとの共重合体 (A-1) で
あって、

(a) 190℃における 2.16kg 荷重でのメルトインデックス (MI2) が
0.0001～1000g/10分、

(b) 密度が 0.899g/cm³以下、

(c) 重合体のビニル基量と MI2 との関係が次式 [c] を満足し、

(ビニル基量: 個/1000 個の炭素) $\leq 0.018038 + 0.003259 \times \log (MI2)$

..... [c]

(d) 重合体のビニリデン基量と MI2 との関係が次式 [d] を満足する

(ビニリデン基量: 個/1000 個の炭素) $\leq 0.018038 + 0.003259 \times \log (MI2)$

..... [d]

という特徴を有する。

このエチレン共重合体 (A-1) は、機械物性・成形加工性・成形加工時の熱安定性・耐熱老化性に優れ、フィルム・シート等の成形体、樹脂改質材、ゴム弾性体として使用できる。

明 細 書

新規なエチレン系共重合体およびその用途

技術分野

本発明は、新規なエチレン系共重合体、およびその製造方法に関する。さらに詳しくは機械物性に優れ、成型加工性および成型加工時の熱安定性に優れたエチレン系共重合体に関する。

背景技術

エチレン・ α -オレフィン共重合体などのポリオレフィンは、経済性に優れており、押し出し成形などの各種成形、また樹脂改質剤などとして広く利用されている。しかしこれらエチレン・ α -オレフィン共重合体は、物性に優れるものの、耐熱性、特に耐熱老化性などの面ではまだまだ改良が望まれている。

そこで、本発明者らは、これらエチレン・ α -オレフィン共重合体においては、共重合体末端に多くの二重結合が残っていることを発見し、この二重結合が重合体の耐熱性に影響していることを見出した。そして、本発明者らは、優れた物性を保ちつつ、耐熱老化性を向上させることを目的として、さらに鋭意検討した。その結果、共重合体主鎖の二重結合が特定の範囲に制御され、かつ特定の密度を有するエチレン・ α -オレフィン共重合体は、上記した問題をいずれも解消しうる、優れたエチレン・ α -オレフィン共重合体であることを見いだして、本発明を完成するに至った。

なお、特開平 11-60632 号公報には、エチレン単独重合体またはエチレンと炭素数 3～20 の α -オレフィンとの共重合体であって、(A) 190℃における 2.16 kg 荷重でのメルトインデックスが 0.0001～1000 g/10 分、(B) 密度 0.90 g/cm³～0.985 g/cm³、(C) ゲルパーメーションクロマトグラフィーで測定した分子量分布が 3～7、(D) 重合体の分子末端に存在するビニル基が 0.02 (個/1000 個の炭素) 以下、(E) 重合体の分子末端に存在するビニリデン基が 0.02 (個/1000 個の炭素) 以下、(F) ジルコニウムが 10 ppb 以下であることを特徴とするエチレン重合体が開示されている。しかしながら、この重合体では、密度が高いため、衝撃強度改質剤として適さず、しかも透明性が悪く、ヒートシール性が悪いという問題点があった。

発明の目的

本発明は、機械物性に優れ、成型加工性および成型加工時の熱安定性に優れ、かつ耐熱老化性に優れたエチレン系共重合体を提供することを目的としている。

発明の開示

本発明に係るエチレン系共重合体は、
エチレンと炭素数 3～20 の α -オレフィンとの共重合体 (A-1) であって、

(a) 190℃における 2.16 kg 荷重でのメルトインデックス (MI2) が 0.0001～1000 g/10 分、

(b)密度が $0.899\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、

(c)重合体のビニル基量と MI2 との関係が次式[c]を満足し

$$(\text{ビニル基量:個}/1000 \text{ 個の炭素}) \leq 0.018038 + 0.003259 \times \log(\text{MI2}) \cdots [c]$$

(d)重合体のビニリデン基量と MI2 との関係が次式[d]を満足すること

$$(\text{ビニリデン基量:個}/1000 \text{ 個の炭素}) \leq 0.018038 + 0.003259 \times \log(\text{MI2}) \cdots [d]$$

を特徴としている。

前記エチレン系共重合体(A-1)が、さらに

(C-1)重合体のビニル基量と MI2 の関係が次式[c-1]を満足し

$$(\text{ビニル基量:個}/1000 \text{ 個の炭素}) \leq 0.004509 + 0.000815 \times \log(\text{MI2}) \cdots [c-1]$$

(D-1)重合体のビニリデン基量と MI2 の関係が次式[d-1]を満足すること

$$(\text{ビニリデン基量:個}/1000 \text{ 個の炭素}) \leq 0.013528 + 0.002445 \times \log(\text{MI2}) \cdots [d-1]$$

が好ましい。

また、本発明に係るエチレン系共重合体は、エチレンと炭素数 3~20 の α -オレフィンとの共重合体(A-2)であって、

(a)190℃における 2.16kg 荷重でのメルトインデックス(MI2)が $0.0001 \sim 1000\text{g}/10 \text{ 分}$ 、

(b)密度が $0.875 \sim 0.899\text{g}/\text{cm}^3$ 、

(c)重合体のビニル基量と MI2 の関係が次式[c]を満足すること

$$(\text{ビニル基量:個}/1000 \text{ 個の炭素}) \leq 0.018038 + 0.003259 \times \log(\text{MI2}) \cdots [c]$$

を特徴としている。

前記エチレン系共重合体(A-2)は、さらに

(c-1)重合体のビニル基量と MI2 の関係が次式[c-1]を満足すること

(ビニル基量：個／1000 個の炭素) $\leq 0.004509 + 0.000815 \times \log(\text{MI2}) \cdots [c-1]$

が好ましい。

本発明に係るエチレン系共重合体は、

エチレンと炭素数 3～20 の α -オレフィンと環状オレフィンとの共重合体 (A-3) であって、

(a) 環状オレフィン含量が 0.01mol% 以上、

(b) 190℃における 2.16kg 荷重でのメルトインデックスが 0.0001～1000g/10 分、

(c) 重合体のビニル基量と MI2 の関係が次式 [c] を満足し

(ビニル基量：個／1000 個の炭素) $\leq 0.018038 + 0.003259 \times \log(\text{MI2}) \cdots [c]$

(d) 重合体のビニリデン基量と MI2 の関係が次式 [d] を満足すること

(ビニリデン基量：個／1000 個の炭素) $\leq 0.018038 + 0.003259 \times \log(\text{MI2}) \cdots [d]$

を特徴としている。

前記エチレン系共重合体 (A-3) は、さらに

(c-1) 重合体のビニル基量と MI2 との関係が次式 [c-1] を満足し

(ビニル基量：個／1000 個の炭素) $\leq 0.004509 + 0.000815 \times \log(\text{MI2}) \cdots [c-1]$

(d-1) 重合体のビニリデン基量と MI2 の関係が次式 [d-1] を満足すること

(ビニリデン基量：個／1000 個の炭素) $\leq 0.013528 + 0.002445 \times \log(\text{MI2}) \cdots [d-1]$

が好ましい。

前記エチレン系共重合体 (A-1)～(A-3) は、 ^{13}C -NMR で測定した炭素数 3～20 の α -オレフィンの位置規則性が次式 [e-1] を満たしていることが好ましい。

$$T_{\alpha\beta} / (T_{\alpha\beta} + T_{\alpha\alpha}) \leq 0.25 - 0.0020 \times x \quad \dots [e-1]$$

(式中、 $T_{\alpha\beta}$ は ^{13}C -NMRスペクトルにおける α 位および β 位に分岐を有する炭素原子のピーク強度を示し、 $T_{\alpha\alpha}$ は、両 α 位に分岐を有する炭素原子のピーク強度を示し、 x は重合体中のエチレン含量(モル%)を示す。)

また、前記エチレン系共重合体(A-1)～(A-3)は、

^{13}C -NMRで測定した炭素数3～20の α -オレフィンの位置規則性が次式[e-2]を満たしていることが好ましい。

$$T_{\beta\gamma} / (T_{\beta\gamma} + T_{\beta\beta}) \leq 0.30 - 0.0015 \times x \quad \dots [e-2]$$

(式中、 $T_{\beta\gamma}$ は ^{13}C -NMRスペクトルにおける β 位および γ 位に分岐を有する炭素原子のピーク強度を示し、 $T_{\beta\beta}$ は、両 β 位に分岐を有する炭素原子のピーク強度を示し、 x は重合体中のエチレン含量(モル%)を示す。)

また、前記エチレン系共重合体(A-1)～(A-3)は、GPCで測定した分子量分布(M_w/M_n)が1.2～1.0、望ましくは1.6～1.0の範囲にあることが好しい。

前記エチレン系共重合体は、 $M_{I10}/M_{I2} < (M_w/M_n) + 5.55$ を満たすことが好ましい。また、前記エチレン系共重合体は、 $M_{I2} > 19.009 \times [\eta]^{-5.2486}$ を満たすことが好ましい。

さらにまた、前記エチレン系共重合体(A-1)～(A-3)は、エチレン系共重合体中の灰分が、1000ppm以下の量であることが好ましい。

前記エチレン系共重合体(A-1)～(A-3)は、エチレン系共重合体中に含まれるチタン元素および/またはジルコニウム元素が10ppm以下であることが好ましい。

前記エチレン系共重合体(A-1)～(A-3)は、溶液状態または半析出状態で共重合体重量の1/10以上の水および/またはアルコールと接触させないで製造されたものであることが好ましい。

また、前記エチレン系共重合体(A-1)～(A-3)は、連鎖移動の50%以上が水素分子の付加によって製造されたものが好ましい。

エチレン系共重合体を製造するに際し、溶液状態または半析出状態で重合体重量の1/10以上の水および/またはアルコールと接触させないことが好ましい。

本発明に係る成形体は、前記記載のエチレン系共重合体または該共重合体を含む組成物からなる。また、本発明に係る樹脂改質材は、前記記載のエチレン系共重合体からなる。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係るエチレン系共重合体およびその製造方法について具体的に説明する。

本発明に係るエチレン系共重合体は、以下のようなエチレンと炭素数3～20の α -オレフィンとの共重合体(A-1)、(A-2)または(A-3)(以後、本明細書では単にエチレン系共重合体ということもある)からなる。

エチレン系共重合体(A-1)

エチレン系共重合体(A-1)は、エチレンと炭素数3～20の α -オレフィンとの共重合体である。炭素数3～20の α -オレフィンとしては、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、3-メチルブテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1、デセン-1、テト

ラデセン-1、ヘキサデセン-1、オクタデセン-1、エイコセン-1などが挙げられる。さらにビニルシクロヘキサンあるいはスチレンおよびその誘導体などのビニル化合物も使用できる。また必要に応じて1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエンなどの非共役ポリエンを少量含有する共重合体であってもよい。この中でも特に炭素数4から20、より好ましくは炭素数5から20の α -オレフィンが好ましい。この場合は単味で用いた場合、および他の樹脂とブレンドして用いた場合にも強度に優れ、また低温脆化温度、引っ張り伸びなどの特性に特に優れる。

エチレン系共重合体(A-1)のエチレンから構成される繰り返し単位の量(エチレン含量)は、密度が後述する範囲内であれば特に限定されないが、通常50~97モル%、好ましくは50~95モル%、より好ましくは50~93モル%、さらに好ましくは55~93モル%、特に好ましくは60~92モル%である。他は、炭素数3~20の α -オレフィンから導かれる繰り返し単位等である。

エチレン系共重合体中のエチレン含量は、前記「高分子分析ハンドブック」(日本分析化学会、高分子分析研究懇談会編、紀伊国屋書店発行)に記載の方法に従って ^{13}C -NMRで測定される。

このようなエチレン系共重合体(A-1)は、下記(a)~(d)の各条件を満足することを特徴としている。

(a)メルトインデックス

エチレン系共重合体(A-1)は、190℃における2.16kg荷重でのメルトインデックス(以下「MI2」と称する。)が0.0001~1000g/10分であり、MI2の上限は、500以下であ

ることが好ましく、下限は0.01以上であることが好ましい。たとえば0.001～500 g/10分、さらに好ましくは0.01～500 g/10分の範囲である。

MI2がこのような範囲にあると、強度の高い成形品を製造できる。なおMI2はASTM D1238に準じて測定される。

(b)密度

エチレン系共重合体(A-1)は、密度の上限が0.899 g/cm³以下、好ましくは0.895 g/cm³以下、より好ましくは0.894 g/cm³以下である。また密度の下限は特に限定はないが、通常0.850 g/cm³以上、好ましくは0.855 g/cm³以上である。たとえば具体的には、密度が0.899 g/cm³以下、好ましくは0.899～0.850 g/cm³、さらに好ましくは0.895～0.855 g/cm³の範囲にあることが好ましい。

密度が0.899 g/cm³を越えるエチレン系重合体は、結晶化度が高く衝撃強度改質剤として適していない場合もあるが、本発明のように、密度が0.899 g/cm³以下であると、結晶化度が低く、衝撃強度改質剤として使用可能となる。なお、密度は後述する実施例に記載の方法で測定される。

(c)重合体のビニル基量

本発明のエチレン系共重合体(A-1)は、重合体のビニル基量とMI2との関係が次式を満足している。

$$(\text{ビニル基量:個}/1000 \text{ 個の炭素}) \leq 0.018038 + 0.003259 \times \log(\text{MI2}) \cdots [c]$$

好ましくは、次式を満足している。

$$(\text{ビニル基量:個}/1000 \text{ 個の炭素}) \leq 0.004509 + 0.000815 \times \log(\text{MI2}) \cdots [c-1]$$

ビニル基量が、上記式の範囲を越えて多いと、重合体のビニル基量が多くなり、すなわち、末端ビニル基の含有量が多くなり、加熱成形時の架橋や重合体主鎖の切断が起こりやすくなり、成形加工時のMI2の変動ややけ等の問題を生じることがある。ビニル基は通常は重合体の末端に存在する。

またビニル基量は、後述する方法で測定した場合に検出限界以下であることがより好ましい。(検出限界とは0.002個/1000C未満である。)

なお、ビニル基の定量は、日本分光社製赤外分光光度計 FT-IR 350型を用い、以下のようにして測定した。

標準試料として、ビニルおよびビニリデン型不飽和結合を含まないポリエチレン(三井化学社製 HZ2200J)の粉末、ビニル基型オレフィンとして(二重結合量が既知の)1,2-ポリブタジエン(JSR社製:BR830)を用い、約5gを小数点以下4桁まで秤量して23℃でクロロホルムに溶解後、クロロホルムを蒸発させて混合試料とし、これを180℃熱圧延法により赤外線吸収測定用フィルムを作成した。なお、JSR社製BR830のビニル含量は93モル%(カタログ値)で、これから計算により該1,2-ポリブタジエンの1000炭素当たりビニル型二重結合数を求めることができる。そしてポリエチレンとビニル型オレフィンとの混合量比を変更した、ビニル型二重結合数(n :炭素数1,000個当たりの末端ビニル量)の異なる試料について n が0.05から1の範囲で5水準赤外線吸収測定を行い、940~850 cm^{-1} 付近の極大点の共通接線を引き、これをベースラインとしてビニル基のキイバンド(910 cm^{-1})における吸光度 D_s およびベースラインの値 D_o を

読みとった。また、各試料について厚さ L (cm) をマイクロメーターを用いて正確に読み取り、各試料についてキイバンドの単位厚さ当たりの吸光度 $D/L = (D_s - D_0)/L$ を計算して、これとビニル型 2 重結合の数 n との関係を図示することによって、炭素数 1, 000 個当たりのビニル量に関する検量線を得た。

測定試料についても、熱圧延法により赤外線吸収測定用フィルムを作成し、上記と同様の方法で D/L を求め、上記で得られた検量線を用いて炭素数 1, 000 個当たりのビニル量を算出した。

(d) 重合体のビニリデン基量

また本発明のエチレン系共重合体 (A-1) は、重合体のビニリデン基量と MI2 との関係が次式を満足している。

$$(\text{ビニリデン基量: 個/1000 個の炭素}) \leq 0.018038 + 0.003259 \times \log(\text{MI2}) \cdots [d]$$

好ましくは、次式を満足している。

$$(\text{ビニリデン基量: 個/1000 個の炭素}) \leq 0.013528 + 0.002445 \times \log(\text{MI2}) \cdots [d-1]$$

ビニリデン基量が、上記式の範囲を越えて多いと、重合体のビニリデン基量が多くなり、すなわち、末端ビニリデン基の含有量が多くなり、加熱成形時の架橋や重合体主鎖の切断が起こりやすくなり、成形加工時の MI2 の変動ややけ等の問題を生じることがある。ビニリデン基は通常、重合体の末端に存在する。

なお、ビニリデン基の定量は、日本分光社製赤外分光光度計 FT-IR 350 型を用い、以下のようにして測定した。測定試料について、180℃ 熱圧延法により赤外線吸収測定用フィルムを作成し、ビニリデン基のキイバンド (890 cm^{-1}) における吸光度 D_s およびベースラインの値 D_0 を読み取り、また、各試料について厚さ L (cm) を、マイク

ロメーターを用いて正確に読み取り、各試料についてキイバンドの単位厚さ当りの吸光度 $D/L = (D_s - D_0) / L$ を計算した。算出した D/L をもとにして、下記の換算式によりビニリデン基の数を算出した。

$$n = (k_1 \times D) / (a \times k_2 \times L)$$

(式中、 n はビニリデン基数 (個/1000 個の炭素原子)、 a はビニル基の係数、 k_1 はビニル基含有モデル化合物の 910 cm^{-1} における分子吸光係数、 k_2 はビニル基含有モデル化合物の 890 cm^{-1} における分子吸光係数を示す。係数としては、ビニル基含有モデル化合物として 1-ヘキサデセン、ビニリデン基含有モデル化合物として、2,4,4-トリメチル-2-ペンテンを用いて得た $(a \times k_2) / k_1 = 11.2$ を用いた。)

エチレン系共重合体 (A-2)

エチレン系共重合体 (A-2) は、エチレンと炭素数 3 ~ 20 の α -オレフィンとの共重合体である。炭素数 3 ~ 20 の α -オレフィンとしては、前記エチレン系共重合体 (A-1) にて例示したものと同様のものが挙げられる。

エチレン系共重合体 (A-2) のエチレンから構成される繰り返し単位の量 (エチレン含量) は、密度が後述する範囲内であれば特に限定されないが、通常 80 ~ 95 モル%、好ましくは 82 ~ 95 モル%、より好ましくは 85 ~ 93 モル%である。他は、炭素数 3 ~ 20 の α -オレフィンから導かれる繰り返し単位等である。

このようなエチレン系共重合体 (A-2) は、下記 (a) ~ (c) の各条件を満足することを特徴としている。

(a) メルトインデックス

エチレン系共重合体 (A-2) は、190℃における2.16kg荷重でのメルトインデックス (以下「MI2」と称する。) が0.0001~1000g/10分、MI2の上限は、500以下であることが好ましく、下限は0.01以上であることが好ましい。たとえば、好ましくは0.001~500g/10分、より好ましくは0.01~500g/10分の範囲である。MI2がこのような範囲にあると、強度の高い成形品を製造できる。なおMI2はASTM D1238に準じて測定される。

(b) 密度

エチレン系共重合体 (A-2) は、密度の上限が0.899g/cm³以下、好ましくは0.895g/cm³以下、より好ましくは0.894g/cm³以下である。また密度の下限は0.875g/cm³以上、好ましくは0.880g/cm³以上、より好ましくは0.885g/cm³以上である。例えば具体的には密度が0.875~0.899g/cm³、好ましくは0.880~0.899g/cm³、さらに好ましくは0.885~0.895g/cm³の範囲にある。密度が前記範囲にあると、剛性と衝撃強度のバランスに優れる。なお、密度が0.899g/cm³を越えるエチレン系重合体は、剛性は高いが衝撃強度が低下することがあり、また密度が0.875g/cm³以上であれば、剛性が充分であり、単味での使用に適している。密度は、前記エチレン系共重合体 (A-1) と同様の方法によって測定される。

(c) 重合体のビニル基量

本発明のエチレン系共重合体 (A-2) は、重合体のビニル基量とMI2との関係が次式[c]を満足している。

(ビニル基量:個/1000 個の炭素) $\leq 0.018038 + 0.003259 \times \log(MI2) \cdots [c]$

好ましくは、次式を満足している。

(ビニル基量:個/1000 個の炭素) $\leq 0.004509 + 0.000815 \times \log(MI2) \cdots [c-1]$

ビニル基量が、上記式の範囲を越えて多いと、重合体のビニル基量が多くなり、すなわち、末端ビニル基の含有量が多くなり、加熱成形時の架橋や重合体主鎖の切断が起こりやすくなり、成形加工時のMI2の変動ややけ等の問題を生じることがある。ビニル基は、通常は重合体の末端に存在する。ビニル基の定量は、前記エチレン系共重合体(A-1)と同様の方法によって行われる。

エチレン系共重合体 (A-3)

本発明に係るエチレン系共重合体(A-3)は、エチレンと炭素数3~20の α -オレフィンと環状オレフィンとの共重合体である。炭素数3~20の α -オレフィンとしては、前記エチレン系共重合体(A-1)にて例示したものと同様のものが挙げられる。環状オレフィンとしては、シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル 1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンなどの炭素原子数4~20の環状オレフィンが挙げられる。

このようなエチレン系共重合体(A-3)は、下記(a)~(d)の各条件を満足することを特徴としている。

(a)環状オレフィン含量

エチレン系共重合体(A-3)中の環状オレフィンから構成される繰り返し単位の量(環状オレフィン含量)は、0.1モル%以上、好ましくは0.1~70モル%、より好ましくは0.5~70モル%、

さらに好ましくは1～50モル%、特に好ましくは1～40モル%である。エチレン系共重合体(A-3)中のエチレンおよび α -オレフィンから構成される繰り返し単位の量は、通常1～99.9モル%、好ましくは30～99.9モル%、より好ましくは30～99.5モル%、さらに好ましくは50～99モル%、特に好ましくは60～99モル%である。エチレンと炭素数3～20の α -オレフィンとのモル比は、エチレン：炭素数3～20が99.9：0.1～10：90、好ましくは99.9：0.1～50：50、さらに好ましくは99.9：0.1～70：30の範囲にあることが好ましい。

エチレン系共重合体中の環状オレフィン含量は、「高分子分析ハンドブック」(日本分析化学会、高分子分析研究懇談会 編、紀伊国屋書店 発行)に記載の方法に従って ^{13}C -NMRで測定される。

(b)メルトインデックス

エチレン系共重合体(A-3)は、190℃における2.16kg荷重でのメルトインデックス(MI2)が0.0001～1000g/10分であり、MI2の上限は、500以下であることが好ましく、下限は0.01以上であることが好ましい。たとえば0.001～500g/10分、さらに好ましくは0.01～500g/10分の範囲である。MI2がこのような範囲にあると、強度の高い成形品を製造できる。

(c)重合体のビニル基量

本発明のエチレン系共重合体(A-3)は、重合体のビニル基量とMI2との関係が次式を満足している。

$$(\text{ビニル基量:個}/1000 \text{ 個の炭素}) \leq 0.018038 + 0.003259 \times \log(\text{MI2}) \cdots [c]$$

好ましくは、次式を満足している。

$$(\text{ビニル基量:個}/1000 \text{ 個の炭素}) \leq 0.004509 + 0.000815 \times \log(\text{MI2}) \cdots [c-1]$$

ビニル基量が、上記式の範囲を越えて多いと、重合体のビニル基量が多くなり、すなわち、末端ビニル基の含有量が多くなり、加熱成形時の架橋や重合体主鎖の切断が起こりやすくなり、成形加工時のMI2の変動ややけ等の問題を生じることがある。ビニル基は通常、重合体の末端に存在する。ビニル基の定量は、前記エチレン系共重合体(A-1)と同様の方法によって行われる。

(d) 重合体の末端に存在するビニリデン基量

また本発明のエチレン系共重合体(A-1)は、重合体のビニリデン基量とMI2との関係が次式を満足している。

$$(\text{ビニリデン基量:個}/1000 \text{ 個の炭素}) \leq 0.018038 + 0.003259 \times \log(\text{MI2}) \cdots [d]$$

好ましくは、次式を満足している。

$$(\text{ビニリデン基量:個}/1000 \text{ 個の炭素}) \leq 0.013528 + 0.002445 \times \log(\text{MI2}) \cdots [d-1]$$

ビニリデン基量が、上記式の範囲を越えて多いと、重合体のビニリデン基量が多くなり、すなわち、末端ビニリデン基の含有量が多くなり、加熱成形時の架橋や重合体主鎖の切断が起こりやすくなり、成形加工時のMI2の変動ややけ等の問題を生じることがある。ビニリデン基は通常、重合体の末端に存在する。ビニリデン基の定量は、前記エチレン系共重合体(A-1)と同様の方法によって行われる。

共重合体(A-1)～(A-3)において、熱安定性の指標である成形加工時のMI2の変動は、たとえば以下のようにして確認することができる。すなわちエチレン重合体にイルガノックス1010を10ppm添加し、190℃で短軸押出機により造粒する。得られたペレットをさらに3

00℃で10回繰り返し造粒し、その後のMI2を評価し、MI2の変化の程度で熱安定性を評価する。

あるいはMI計を300℃で10回通すことによっても評価可能である。

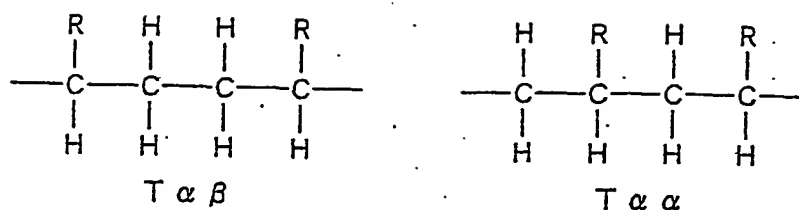
前記エチレン系共重合体(A-3)の密度は、特に制限されるものではないが、0.850～1.100 g/cm³であり、0.899以下であること、好ましくは0.895以下であること、さらに好ましくは0.894以下であることが望ましい。あるいは、0.986以上であることも望ましい。例えば具体的には、好ましくは0.855～0.899 g/cm³または0.986～1.100 g/cm³の範囲にあることが望ましい。

以上のようなエチレン系共重合体(A-1)～(A-3)は、¹³C-NMRで測定した炭素数3～20のα-オレフィンの位置規則性が次式[e-1]を満たしていることが好ましい。

$$T_{\alpha\beta} / (T_{\alpha\beta} + T_{\alpha\alpha}) \leq 0.25 - 0.0020 \times x \quad \dots [e-1]$$

式中、 $T_{\alpha\beta}$ は¹³C-NMRスペクトルにおけるα位およびβ位に分岐を有する炭素原子のピーク強度を示し、 $T_{\alpha\alpha}$ は、両α位に分岐を有する炭素原子のピーク強度を示し、xは重合体中のエチレン含量(モル%)を示す。

すなわち、¹³C-NMRスペクトルにおける $T_{\alpha\beta}$ および $T_{\alpha\alpha}$ は、炭素数4以上のα-オレフィンから誘導される構成単位中のCH₂のピーク強度であり、下記に示すように第3級炭素に対する位置の異なる2種類のCH₂を意味している。



このような $\text{T} \alpha \beta / (\text{T} \alpha \beta + \text{T} \alpha \alpha)$ 強度比は、下記のようにして求めることができる。

エチレン・ α -オレフィン共重合体の ^{13}C -NMR スペクトルを、たとえば日本電子(株)製 JOEL-GX270 NMR 測定装置を用いて測定する。測定は、試料濃度が 5 重量%となるように調整されたヘキサクロロブタジエン/d6-ベンゼン = 2/1 (体積比) の混合溶液を用いて、67.8 MHz、25°C、d6-ベンゼン (128 ppm) 基準で行う。測定された ^{13}C -NMR スペクトルを、リンデマンアダムスの提案 (Analysis Chemistry 43, p1245(1971))、J.C. Randall (Review Macromolecular Chemistry Physics, C29, 201(1989)) にしたがって解析して $\text{T} \alpha \beta / (\text{T} \alpha \beta + \text{T} \alpha \alpha)$ 強度比を求める。

上記式[e-1]で表される関係式を満足していると、ラメラ厚の分布が狭くなる。

また、エチレン系共重合体 (A-1) ~ (A-3) は、 ^{13}C -NMR で測定した炭素数 3~20 の α -オレフィンの位置規則性が次式[e-2]を満たしていることが好ましい。

$$\text{T} \beta \gamma / (\text{T} \beta \gamma + \text{T} \beta \beta) \leq 0.30 - 0.0015 \times x \quad \dots [\text{e-2}]$$

(式中、 $\text{T} \beta \gamma$ は ^{13}C -NMR スペクトルにおける β 位および γ 位に分岐を有する炭素原子のピーク強度を示し、 $\text{T} \beta \beta$ は、両 β 位に分岐を有する炭素原子のピーク強度を示し、 x は重合体中のエチレン含量(モル%)を示す。)

上記値は、前記 $T_{\alpha\alpha}$ 、 $T_{\beta\beta}$ と同様に、 ^{13}C -NMR により測定される。

上記式 [e-2] で表される関係式を満足していると、ラメラ厚の分布が狭くなる。

また、前記エチレン系共重合体 (A-1) ~ (A-3) は、GPC で測定した分子量分布 (M_w/M_n) の下限は特にないが、1.2 以上が好ましく、1.6 以上がより好ましく、1.7 以上がさらに好ましい。上限も特にないが 10 以下が好ましく、3 以下が特に好ましく、2.9 以下がより好ましい。

前記エチレン系共重合体 (A-1) ~ (A-3) は、GPC で測定した分子量分布 (M_w/M_n) が例えば、1.2 ~ 10、好ましくは 1.2 ~ 3.0 の範囲、さらに好ましくは 1.6 ~ 2.9 にあることが好ましい。

重量平均分子量 (M_w) および数平均分子量 (M_n) は、オルトジクロロベンゼンを溶媒として、温度 140℃ で測定した。

M_w/M_n が、前記範囲にあれば、成形性および機械物性に優れた共重合体を得られる。なお、本発明に係るエチレン系共重合体 (A-1) ~ (A-3) の重量平均分子量は特に制限されるものではないが、1,000 ~ 10,000,000、好ましくは 1,000 ~ 1,000,000、さらに好ましくは 10,000 ~ 100,000 の範囲にあることが望ましい。

さらに前記エチレン系共重合体 (A-1) ~ (A-3) は、さらに以下の関係式 [f] を満たしていることが望ましい。

$$M_{I10}/M_{I2} < (M_w/M_n) + 5.55 \quad \dots [f]$$

式中、 M_{I10} は 190℃、10 kg 荷重で測定したメルトインデックスであり、 M_{I2} は前記した 190℃、2.16 kg 荷重で測定したメ

ルトインデックスである。

また、前記エチレン系共重合体が、

$$MI2 > 19.009 \times [\eta]^{-5.2486} \dots [g]$$

を満たすことを特徴とすることが好ましい。

エチレン系共重合体が上記関係式[f]、[g]を満足していると、共重合体中の長鎖分岐が少ないという特徴を具備している。このような共重合体は、強度などの機械物性により優れている。このため、各種成型品や樹脂改質剤として特に有用である。

さらにまた、前記エチレン系共重合体(A-1)～(A-3)は、エチレン系共重合体中の灰分が、1000ppm以下、好ましくは300ppm以下、さらに好ましくは100ppm以下の量であることが好ましい。

灰分とは、エチレン系共重合体を焼成したときの残存する成分のことであり、通常、重合時に使用した金属触媒などの残渣である。具体的には、チタン化合物、ジルコニウム化合物、アルミニウム化合物、マグネシウム化合物、亜鉛化合物などである。

灰分量が前記範囲内にあれば、重合体中に含まれている金属成分が少ないため、透明性が良好である。灰分が1000ppmを越えるものは金属成分が多いため実質上使用できないことがある。

さらにまた、前記エチレン系共重合体(A-1)～(A-3)は、エチレン系共重合体中の灰分として、チタンおよび／またはジルコニウム元素が含まれている場合、チタンおよび／またはジルコニウム元素の量は10ppm以下、好ましくは5ppm以下、さらに好ましくは3ppm以下であることが好ましい。

前記エチレン系共重合体 (A-1) ~ (A-3) は、溶液状態または半析出状態で共重合体重量の $1/10$ 以上、好ましくは $1/100$ 以上の水および/またはアルコールと接触させないで製造されたものであることが好ましい。このようなエチレン系共重合体の製造法では、その製造過程で使用した溶媒と、水および/またはアルコールを除去するために必要な設備を簡略化できるので、安価である。このとき後述の製造方法により得られた共重合体であると、水、アルコールなどと接触させなくとも灰分が少ない共重合体とすることができる。

また、前記エチレン系共重合体 (A-1) ~ (A-3) は、連鎖移動の 50% 以上、好ましくは、 80% 以上が水素分子の付加によって製造されたものが好ましい。このようなエチレン系共重合体は、分子末端のビニル基およびビニリデン基の数が少なく、また特殊な連鎖移動剤を用いないため、安価に製造できる。

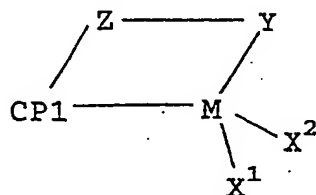
このようなエチレン系共重合体 (A-1) ~ (A-3) の製造方法としては、上記した特性を有する共重合体を製造する方法であれば特に制限されるものではないが、たとえば、(ア) 担体物質と (イ) 有機アルミニウム化合物と (ウ) 活性水素を有するボレート化合物と (エ) シクロペンタジエニルまたは置換シクロペンタジエニル基と η 結合した遷移金属化合物とから調製された担持触媒を用いて、溶液状態または半析出状態でエチレンと炭素数 $3 \sim 20$ の α -オレフィンを共重合させて得られたものが挙げられる。

このような本発明に係るエチレン系共重合体の製造方法について説明する。

エチレン系共重合体の製造方法

< 製法 >

本発明に係るエチレン系共重合体はたとえば、エチレンと、炭素数 3 ～ 20 の α -オレフィンと、必要に応じて環状オレフィンとを、下記に示す遷移金属化合物 (a) (メタロセン化合物ともいう) の存在下に共重合、好ましくはランダム共重合させて得られる。



式[I]中、Mは周期率表第4族またはランタニド系列の遷移金属であり、具体的には、Ti、Zr、Hf、Nd、Sm、Ruであって、好ましくはTi、Zr、Hfであり、Cp1はMと π 結合しているシクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基またはそれらの誘導体基であり、X¹およびX²は、アニオン性配位子または中性ルイス塩基配位子であり、Yは窒素原子、酸素原子、リン原子、または硫黄原子を含有する配位子であり、Zは炭素、酸素、イオウ、ホウ素または周期率表第14族の元素（たとえばケイ素、ゲルマニウムまたはスズ）であり、好ましくは炭素、酸素、ケイ素の何れかであり、Zは置換基を有していてもよく、

ZとYとで縮合環を形成してもよい。

さらに詳説すると、Cp1は遷移金属に配位する配位子であり、シクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基あるいはそれらの誘導体基などのシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、このシクロペンタジエニル骨格を有する配位子は、アルキル基、シク

ロアルキル基、トリアルキルシリル基、ハロゲン原子などの置換基を有していてもよい。

またZは、C、O、B、S、Ge、Si、Snから選ばれる原子であり、Zはアルキル基、アルコキシ基などの置換基があってもよく、Zの置換基は互いに結合して環を形成していてもよい。

X¹ および X² は、アニオン性配位子または中性ルイス塩基配位子であり、互いに同一でも異なってもよく、水素原子もしくはハロゲン原子であるか、または20個以下の炭素原子、ケイ素原子もしくはゲルマニウム原子を含有する炭化水素基、シリル基もしくはゲルミル基である。

このような式[I]で示される化合物としては、具体的に、(ジメチル(t-ブチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シリレン)チタンジクロリド、

((t-ブチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイル)チタンジクロリド、

(ジメチル(フェニルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シリレン)チタンジクロリド、

(ジメチル(t-ブチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シリレン)チタンジメチル、

(ジメチル(4-メチルフェニルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シリレン)チタンジクロリド、

(ジメチル(t-ブチルアミド)(η^5 -シクロペンタジエニル)シリレン)チタンジクロリド、

(テトラメチル(t-ブチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペン

タジエニル) ジシリレン) チタンジクロリドなどが挙げられる。

前記遷移金属化合物 (a) を触媒として使用する際には、前記遷移金属化合物 (a) とともに、助触媒として、

(b) 前記遷移金属化合物 (a) と中の遷移金属Mと反応してイオン性錯体を生成しうる化合物 (イオン化イオン性化合物ということもある)、

(c) 有機アルミニウムオキシ化合物が用いられる。

イオン化イオン性化合物 (b) としては、ルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物を例示することができる。

ルイス酸としては、 BR_3 (式中、Rはフッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素原子である。

) で示される化合物が挙げられ、たとえばトリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス (4-フルオロフェニル) ボロン、トリス (3,5-ジフルオロフェニル) ボロン、トリス (4-フルオロメチルフェニル) ボロン、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボロン、トリス (p-トリル) ボロン、トリス (o-トリル) ボロン、トリス (3,5-ジメチルフェニル) ボロンなどが挙げられる。

イオン性化合物としては、トリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアリールホスフォニウム塩などを挙げることができる。具体的に、トリアルキル置換アンモニウム塩としては、たとえばトリエチルアンモニウムテトラ (フェニル) ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ (フェニル) ホウ素、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラ (フェニル) ホ

ウ素などが挙げられる。ジアルキルアンモニウム塩としては、たとえばジ(1-プロピル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。

さらにイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、フェロセニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどを挙げることもできる。

ボラン化合物としては、デカボラン(14)、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ノナボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]デカボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ドデカハイドライドドデカボレート)ニッケル酸塩(III)などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

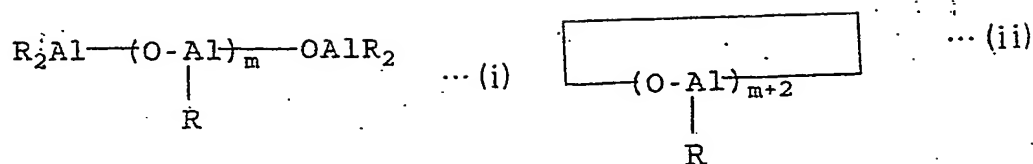
カルボラン化合物としては、4-カルバノナボラン(14)、1,3-ジカルバノナボラン(13)、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)ニッケル酸塩(IV)などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

上記のような化合物(b)は、単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。

(c) 有機アルミニウムオキシ化合物(アルモキサン)は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

従来公知のアルミノキサン(アルモキサン)は、具体的には、下記

一般式で表される。



式中、Rはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭化水素基であり、好ましくはメチル基、エチル基、特に好ましくはメチル基である。

mは2以上の整数であり、好ましくは5～40の整数である。

ここで、アルミノキサンは式(OAl(R¹))で表されるアルキルオキシアルミニウム単位および式(OAl(R²))で表されるアルキルオキシアルミニウム単位(ここで、R¹およびR²はRと同様の炭化水素基であり、R¹およびR²は相異なる基を示す。)からなる混合アルキルオキシアルミニウム単位から形成されていてもよい。

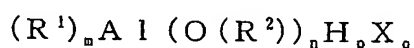
このような(b)イオン化イオン性化合物または(c)有機アルミニウムオキシ化合物は、粒子状担体に担持させて用いることもできる。

上記遷移金属化合物(a)を触媒として使用する場合、(b)イオン化イオン性化合物または(c)有機アルミニウムオキシ化合物のいずれか一方を併用すればよいが、好ましくは遷移金属化合物(a)とともに(b)イオン化イオン性化合物および(c)有機アルミニウムオキシ化合物を併用することが望ましい。

また、必要に応じて、有機アルミニウムオキシ化合物および/またはイオン化イオン性化合物とともに、(d)有機アルミニウム化合物を

用いても良い。

有機アルミニウム化合物としては、分子内に少なくとも1個のAl—炭素結合を有する化合物が利用できる。このような化合物としては、たとえば下記一般式で表される有機アルミニウム化合物が挙げられる。



(式中、 R^1 および R^2 は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が通常1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、 m は $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 p は $0 \leq p < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ を満たす数であって、しかも、 $m + n + p + q = 3$ である。)

本発明では、好ましくは上記のような以上のようなメタロセン触媒の存在下にエチレンと、炭素数3～20の α -オレフィンと、必要に応じて環状オレフィンとを共重合させる。このような共重合を行う反応相は特に制限されるものではないが、例えば溶液状態で共重合を行うことが望ましく、一般に炭化水素溶媒が用いられる。 α -オレフィンを溶媒として用いてもよい。共重合はバッチ法または連続法のいずれの方法でも行うことができる。

以上のようなメタロセン系触媒を用い、共重合をバッチ法で実施する場合には、重合系内のメタロセン化合物の濃度は、重合容積1リットル当り、通常0.00005～1ミリモル、好ましくは0.0001～0.5ミリモルの量で用いられる。

有機アルミニウムオキシ化合物は、メタロセン化合物中の遷移金属原子(M)に対するアルミニウム原子(Al)のモル比(Al/M)で、1～10000、好ましくは10～5000となるような量で用

いられる。

イオン化イオン性化合物は、メタロセン化合物に対するイオン化イオン性化合物のモル比（イオン化イオン性化合物／メタロセン化合物）で、0.5～20、好ましくは1～10となるような量で用いられる。

また有機アルミニウム化合物が用いられる場合には、重合容積1リットル当り、通常約0～5ミリモル、好ましくは約0～2ミリモルとなるような量で用いられる。

共重合反応は、通常、重合体が溶液状態を保つような条件でできるだけ低い温度で行うことが好ましく、例えば温度が $-78 \sim 20^{\circ}\text{C}$ 未満、の範囲で行われる。温度は低い方がより好ましい。このような温度で共重合を行うと、重合体の分子末端に存在するビニル基およびビニリデン基を少なくすることができる。また、圧力が0を超えて 80 kg/cm^2 まで、好ましくは0を超えて 50 kg/cm^2 までの範囲の条件下あることが望ましい。

また反応時間（共重合が連続法で実施される場合には平均滞留時間）は、触媒濃度、重合温度などの条件によっても異なるが、通常5分間～3時間、好ましくは10分間～1.5時間である。

エチレンと、炭素数3～20の α -オレフィンと、必要に応じて環状オレフィンとは、上述のような特定組成の共重合体を得られるような量で重合系に供給される。さらに共重合に際しては、必要に応じて分子量調節剤を用いる。分子量調節剤の種類は水素、アルキル金属、アルキル珪素等が挙げられるがビニル基またはビニリデン基が少ない共重合体を安価に得るには水素が適している。水素量は、特に制限されるものではないが、連鎖移動の50%以上が水素分子の付加によっ

てエチレン系共重合体を製造する場合は、飽和分子末端ポリマー 1 モルに対し、0.5 モル以上が必要となる。好ましくは 2 ~ 1000 モルの量にあることが望ましい。水素付加型連鎖移動が連鎖移動の主となる触媒／条件において、このように水素を添加すると、分子末端にビニル基またはビニリデン基の少ないエチレン系共重合体を得ることができる。

たとえば具体的には、上記に示したような触媒系、製造条件において、分子量調節剤（水素）を入れない条件で、エチレン・ α -オレフィン共重合体を製造し、どのくらいの共重合体を得られるかを把握する。

一方でこれから製造しようとする本願発明の範囲内のエチレン・ α -オレフィン共重合体の分子量をもとに、どのくらいの分子末端が存在するかを予測し、それに対して上記のような範囲にあるような分子量調節剤（水素）を入れることで、特定のエチレン・ α -オレフィン共重合体が製造可能である。

本発明のエチレン系共重合体はそれ単独、または混合して用いてもよい。

本発明に係るエチレン系共重合体は、必要に応じて他のポリマー及びフィラー、タルク等の無機材料とのブレンド、アロイ、さらには一般に公知の変性技術を用いて変性してもよい。無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸などが例えば挙げられる。また酸化防止剤、耐光剤、離型剤等の添加剤を加えてもよい。

本発明のエチレン重合体は、射出成形、ブロー成形、パイプ、フィルム、圧縮成形等の公知の成形法により成形される。

本発明に係るエチレン系共重合体は、各種成型体、特にフィルム、シートとして用いることができる。また樹脂改質剤として使用することもできる。

具体的には、防水シート、畳表、カーペットのパッキング材、床暖房用給湯管、瓦斯パイプ、水道用パイプなどの建築・土木用パイプ、創傷保護用フィルム、湿布約張付用フィルム、カテーテルなどの医療用途、メルトブローン、スパンボンド、包装用チューブ、エアータグ、スキー靴、サンダルなどの日用品、散水用ホース、プロテクトフィルムなどの産業用用途などに使用できる。

次に本発明にかかるエチレン系共重合体組成物について説明する。本発明にかかるエチレン系共重合体組成物は、上記(A-1)～(A-3)のエチレン系重合体の内から選ばれる少なくとも1つ以上と、他の熱可塑性重合体との組成物である。

具体的にはエチレン系共重合体以外のポリオレフィン、たとえば(密度 0.900 g/cm^3 以上のポリエチレン、密度 0.900 g/cm^3 未満であり、本願のクレーム範囲を満たす他のエチレン系共重合体、密度 0.900 g/cm^3 未満であり、本願のクレーム範囲を満たさないエチレン系重合体、プロピレン単独重合体またはプロピレンと炭素数2または4以上の α オレフィンから選ばれる1種以上とのランダム共重合体、プロピレンと炭素数2または4以上の α -オレフィンから選ばれる1種以上とからなるブロック共重合体、ブテン-1の単独重合体、ブテン-1と炭素数2～3または5以上の α オレフィンから選ばれる1種以上との共重合体)、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリスチレンなどが挙げられる。

そして他の熱可塑性重合体としては、ポリオレフィンが好ましく、たとえばポリプロピレンなどが好適である。特にプロピレン単独重合体またはプロピレンと炭素数2または4以上の α オレフィンから選ばれる1種以上とのランダム共重合体、プロピレンと炭素数2または4以上の α -オレフィンから選ばれる1種以上とからなるブロック共重合体が好ましい。

本発明のエチレン系共重合体組成物中のエチレン系重合体と、他の熱可塑性重合体との比率は、重量比で0.01/99.99~99.99/0.01、好ましくは0.01/99.99~50/50、より好ましくは0.01/99.99~40/60の範囲にある。

本発明のエチレン系共重合体は、射出成形、ブロー成形、パイプ、フィルム、圧縮成形等の公知の成形法により成形される。

本発明に係るエチレン系共重合体は、各種成型体、特にフィルム、シートとして用いることができる。

具体的には、防水シート、畳表、カーペットのパッキング材、床暖房用給湯管、瓦斯パイプ、水道用パイプなどの建築・土木用パイプ、創傷保護用フィルム、湿布約張付用フィルム、カテーテルなどの医療用途、メルトブローン、スパンボンド、包装用チューブ、エアバッグ、スキー靴、サンダルなどの日用品、散水用ホース、プロテクトフィルムなどの産業用用途などに使用できる。

発明の効果

本発明に係るエチレン系共重合体は、特定のメルトインデックス、密度、ビニル基量、ビニリデン基量を有しているので、機械物性に優

れ、成型加工性および成型加工時の熱安定性に優れ、かつ耐熱老化性に優れている。

本発明に係るエチレン系共重合体は、各種成型体、特にフィルム、シート、樹脂改質剤、ゴム弾性体として使用することもできる。

[実施例]

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例 1

[エチレン系共重合体の合成]

十分に窒素置換した内容積 1 リットルの攪拌機付きガラス製セパラブルフラスコに、不純物を除去したヘプタン 750 mL を 23℃ で仕込み、このガラス製セパラブルフラスコを窒素流通下 10℃ まで冷却し、10℃ となったところで窒素の流通を停止し、代わりに水素を 5 N l / 時間、エチレンを 85 N l / 時間、プロピレンを 15 N l / 時間の条件で流通した。次に先ず 0.375 mmol のトリイソブチルアルミニウムを投入した。続いて、0.002 mmol / mL 濃度の (t-ブチルアミド) ジメチル (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) シランチタンジクロリドのヘキサン溶液 0.75 mL (0.0015 mmol)、および予め 30 分間接触させたホウ素濃度 0.004 mmol / mL、Al 濃度 0.012 mmol / mL である $(C_6H_5)_3CB(C_6F_5)_4$ -メチルアルモキサンのトルエン混合液 3.75 mL (B 原子で 0.015 mmol 相当) をそれぞれ個別に投入した。

$(C_6H_5)_3CB(C_6F_5)_4$ -メチルアルモキサン混合液投入後 10 分間、10℃ で重合を行った。規定時間後ガラス製セパラブルフラスコにメ

タノール 0.5 g を投入し、重合を停止した。

重合溶液を減圧乾燥して、共重合体を得た。

得られた重合体について、MFR (2.16 kg 荷重)、密度、ビニル基量およびビニリデン基量、 $[\eta]$ を測定した。

その結果、密度 0.862 g/cm^3 、MI2 が 320 g/10分 、 $[\eta]$ 0.62、ビニル基量 0.002 個未満/1000 個炭素、ビニリデン基量 0.002 個未満/1000 個炭素のエチレン系共重合体が 14.7 g、得られた。

以上の結果を表 1 に示す。

なお、各測定は、以下の方法で評価した。

メルトインデックス (MI2)

共重合体の造粒ペレットを使用して、ASTM D1238-89 に従い 190°C 、2.16 kg 荷重の条件下で測定した。

密度

170°C に設定した神藤金属工業社製油圧式熱プレス機を用い、 100 kg/cm^2 の圧力で 0.5 mm 厚のシートを成形し、 20°C に設定した別の製油圧式熱プレス機を用い、 100 kg/cm^2 の圧力で圧縮することで冷却して測定用試料を作成した。このプレスシートを 20°C で 1 時間熱処理し、1 時間かけて室温まで徐冷したのち、密度勾配管で測定した。

$[\eta]$ 極限粘度

デカリン中、 135°C で濃度約 1 mg/ml で測定し、

$[\eta] = \eta_{sp} \div (C (1 + 0.28 \eta_{sp}))$ の換算式で求めた。

ここで、C は溶液濃度 (g/dl)、 η_{sp} は比粘度 (—) を表す。

ビニル基量およびビニリデン基量は上記した方法で測定した。

実施例 2

〔エチレン系共重合体の合成〕

十分に窒素置換した内容積 1 リットルの攪拌機付きガラス製セパラルフラスコに、不純物を除去したヘプタン 750 mL を 23℃ で仕込み、このガラス製セパラルフラスコを窒素流通下 10℃ まで冷却し、10℃ となったところで窒素の流通を停止し、その代わりに水素を 1 N l / 時間、エチレンを 85 N l / 時間、プロピレンを 15 N l / 時間の条件で流通した。

次に先ず 0.375 mmol のトリイソブチルアルミニウムを投入した。続いて、0.002 mmol / mL 濃度の (t-ブチルアミド)ジメチル (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) シランチタンジクロリドのヘキサン溶液 0.1875 mL (0.000375 mmol)、および予め 30 分間接触させたホウ素濃度 0.004 mmol / mL で Al 濃度 0.012 mmol / mL の $(C_6H_5)_3CB(C_6F_5)_4$ -メチルアルモキサン混合液 3.75 mL (B 原子で 0.015 mmol 相当) をそれぞれ個別に投入した。

$(C_6H_5)_3CB(C_6F_5)_4$ -メチルアルモキサンのトルエン混合液投入後 10 分間、10℃ で重合を行った。規定時間後ガラス製セパラルフラスコにメタノール 0.5 g を投入し、重合を停止した。

重合液を減圧乾燥して、重合体を得た。

その結果、密度 0.858 g / cm³、MI 2 (2.16 kg 荷重) 1.1 g / 10 分、MI 10 (10 kg 荷重) 8.0 g / 10 分、 $[\eta]$ 1.93、ビニル基量 0.002 個未満 / 1000 個炭素、ビニリデン基

量 0.002 個未満 / 1000 個炭素であり、 M_w / M_n は 2.1 であり、エチレン含量が 72.4 モル% であり、 $T_{\alpha\beta} / (T_{\alpha\beta} + T_{\alpha\alpha})$ が 0.058、 $T_{\beta\gamma} / (T_{\beta\gamma} + T_{\beta\beta})$ が 0.087 のエチレン系共重合体が 10.4 g 得られた。

比較例 1

〔エチレン系共重合体の合成〕

充分に窒素置換した内容積 1 リットルの攪拌機付きガラス製セパラルフラスコに、不純物を除去したヘプタン 750 mL を 23℃ で仕込み、このガラス製セパラルフラスコを窒素流通下 10℃ まで冷却し、10℃ となったところで窒素の流通を停止し換わりに水素を 0.25 N l / 時間、エチレンを 30 N l / 時間、プロピレンを 70 N l / 時間の条件で流通した。次に先ず 0.375 mmol のトリイソブチルアルミニウムを投入した。続いて、0.01 mmol / mL 濃度のジシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリドのトルエン溶液 4.5 mL (0.045 mmol)、および 0.004 mmol / mL の $(C_6H_5)_3CB(C_6F_5)_4$ トルエン溶液 22.5 mL (0.09 mmol) をそれぞれ個別に投入した。

$(C_6H_5)_3CB(C_6F_5)_4$ 溶液投入後 10 分間、10℃ で重合を行った。規定時間後ガラス製セパラルフラスコにメタノール 0.5 g を投入し、重合を停止した。

重合液を減圧乾燥した。

その結果、密度 0.860 g / cm³、MI 21.8 g / 10 分、 $[\eta]$ 1.73、ビニル基量 0.064 個 / 1000 個炭素、ビニリデン基量 0.092 個 / 1000 個炭素のエチレン系共重合体が 5.1 g 得られた。

結果を表 1 に示す

表 1

	実施例 1	実施例 2	比較例 1
触媒	(t -ブチルアミト)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランチタンジクロリド	(t -ブチルアミト)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランチタンジクロリド	ジシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド
助触媒	(C_6H_5) ₃ CB(C_6F_5) ₄ -メチルアルモキサン	(C_6H_5) ₃ CB(C_6F_5) ₄ -メチルアルモキサン	(C_6H_5) ₃ CB(C_6F_5) ₄
密度 g/cm ³	0.862	0.858	0.860
M I g/10 分	320	1.1	1.7
ビニル基量 個/1000 個炭素	0.002 未満	0.002 未満	0.064
ピリデン基量 個/1000 個炭素	0.002 未満	0.002 未満	0.092

請求の範囲

1. エチレンと炭素数 3～20 の α -オレフィンとの共重合体 (A-1) であって、

(a) 190℃における 2.16kg 荷重でのメルトインデックス (MI2) が 0.0001～1000g/10 分、

(b) 密度が 0.899g/cm³ 以下、

(c) 重合体のビニル基量と MI2 との関係が次式 [c] を満足し

(ビニル基量: 個/1000 個の炭素) $\leq 0.018038 + 0.003259 \times \log(\text{MI2}) \cdots [c]$

(d) 重合体のビニリデン基量と MI2 との関係が次式 [d] を満足すること

(ビニリデン基量: 個/1000 個の炭素) $\leq 0.018038 + 0.003259 \times \log(\text{MI2}) \cdots [d]$

を特徴とするエチレン系共重合体。

2. 前記エチレン系共重合体 (A-1) が、さらに

(C-1) 重合体のビニル基量と MI2 の関係が次式 [c-1] を満足し

(ビニル基量: 個/1000 個の炭素) $\leq 0.004509 + 0.000815 \times \log(\text{MI2}) \cdots [c-1]$

(D-1) 重合体のビニリデン基量と MI2 の関係が次式 [d-1] を満足すること

(ビニリデン基量: 個/1000 個の炭素) $\leq 0.013528 + 0.002445 \times \log(\text{MI2}) \cdots [d-1]$

を特徴とする請求項 1 に記載のエチレン系共重合体。

3. エチレンと炭素数 3～20 の α -オレフィンとの共重合体 (A-2) であって、

(a) 190℃における 2.16kg 荷重でのメルトインデックス (MI2) が
0.0001～1000g/10 分、

(b) 密度が 0.875～0.899g/cm³、

(c) 重合体のビニル基量と MI2 の関係が次式 [c] を満足すること

(ビニル基量: 個/1000 個の炭素) $\leq 0.018038 + 0.003259 \times \log(\text{MI2}) \cdots [c]$

を特徴とするエチレン系共重合体。

4. 前記エチレン系共重合体 (A-2) が、さらに

(C-1) 重合体のビニル基量と MI2 の関係が次式 [c-1] を満足すること

(ビニル基量: 個/1000 個の炭素) $\leq 0.004509 + 0.000815 \times \log(\text{MI2}) \cdots [c-1]$

を特徴とする請求項 3 に記載のエチレン系共重合体。

5. エチレンと炭素数 3～20 の α -オレフィンと環状オレフィンとの共
重合体 (A-3) であって、

(a) 環状オレフィン含量が 0.01mol% 以上、

(b) 190℃における 2.16kg 荷重でのメルトインデックスが 0.0001～
1000g/10 分

(c) 重合体のビニル基量と MI2 の関係が次式 [c] を満足し

(ビニル基量: 個/1000 個の炭素) $\leq 0.018038 + 0.003259 \times \log(\text{MI2}) \cdots [c]$

(d) 重合体のビニリデン基量と MI2 の関係が次式 [d] を満足すること

(ビニリデン基量: 個/1000 個の炭素) $\leq 0.018038 + 0.003259 \times \log(\text{MI2}) \cdots [d]$

を特徴とするエチレン系共重合体。

6. 前記エチレン系共重合体 (A-3) が、さらに

(c-1)重合体のビニル基量と MI2 との関係が次式[c-1]を満足し

$$(\text{ビニル基量:個}/1000 \text{ 個の炭素}) \leq 0.004509 + 0.000815 \times \log(\text{MI2}) \cdots [c-1]$$

(d-1)重合体のビニリデン基量と MI2 の関係が次式[d-1]を満足すること

$$(\text{ビニリデン基量:個}/1000 \text{ 個の炭素}) \leq 0.013528 + 0.002445 \times \log(\text{MI2}) \cdots [d-1]$$

を特徴とする請求項 5 に記載のエチレン系共重合体。

7. ^{13}C -NMR で測定した炭素数 3~20 の α -オレフィンの位置規則性が次式[e-1]を満たす請求項 1~6 のいずれかに記載のエチレン系共重合体。

$$T_{\alpha\beta} / (T_{\alpha\beta} + T_{\alpha\alpha}) \leq 0.25 - 0.0020 \times x \cdots [e-1]$$

(式中、 $T_{\alpha\beta}$ は ^{13}C -NMR スペクトルにおける α 位および β 位に分岐を有する炭素原子のピーク強度を示し、 $T_{\alpha\alpha}$ は、両 α 位に分岐を有する炭素原子のピーク強度を示し、 x は重合体中のエチレン含量(モル%)を示す。)

8. ^{13}C -NMR で測定した炭素数 3~20 の α -オレフィンの位置規則性が次式[e-2]を満たす請求項 1~7 のいずれかに記載のエチレン系共重合体。

$$T_{\beta\gamma} / (T_{\beta\gamma} + T_{\beta\beta}) \leq 0.30 - 0.0015 \times x \cdots [e-2]$$

(式中、 $T_{\beta\gamma}$ は ^{13}C -NMR スペクトルにおける β 位および γ 位に分岐を有する炭素原子のピーク強度を示し、 $T_{\beta\beta}$ は、両 β 位に分岐を有する炭素原子のピーク強度を示し、 x は重合体中のエチレン含量(モル%)を示す。)

9. GPCで測定した分子量分布 (M_w/M_n) が 1.2 ~ 1.0 の範囲にあることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のエチレン系共重合体。

10. GPCで測定した分子量分布 (M_w/M_n) が 1.6 ~ 1.0 の範囲にあることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のエチレン系共重合体。

11. 前記エチレン系共重合体が、 $M_{I10}/M_{I2} < (M_w/M_n) + 5.55$ を満たすものである、1 から 10 のいずれかに記載のエチレン系共重合体。

12. 前記エチレン系共重合体が、 $M_{I2} > 19.009 \times [\eta]^{-5.2486}$ を満たすことを特徴とする、請求項 1 から 11 のいずれかに記載のエチレン系共重合体。

13. エチレン系共重合体中の灰分が、1000 ppm 以下の量であることを特徴とする請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載のエチレン系共重合体。

14. エチレン系共重合体中に含まれるチタン元素が 10 ppm 以下および/またはエチレン系共重合体中のジルコニウム元素が 10 ppm 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載のエ

チレン系共重合体。

15. エチレン系共重合体が、溶液状態または半析出状態で共重合体重量の1/10以上の水および/またはアルコールと接触させないで製造されたものであることを特徴とする請求項1～14のいずれかに記載のエチレン系共重合体。

16. 前記エチレン系共重合体が、連鎖移動の50%以上が水素分子の付加によって製造されたものであることを特徴とする請求項1～15のいずれかに記載のエチレン系共重合体。

17. 請求項1～16のいずれかに記載のエチレン系共重合体からなる成形体。

18. 請求項1～16のいずれかに記載のエチレン系共重合体からなる樹脂改質材。

19. 請求項1～16のいずれかに記載のエチレン系共重合体と、他の熱可塑性重合体からなる組成物。

20. 他の熱可塑性重合体がポリオレフィンであることを特徴とする請求項19記載の組成物。

21. エチレン系重合体と他の熱可塑性重合体との割合（重量比）が

0.01/99.99~99.99/0.01であることを特徴とする請求項19記載の組成物。

22. 請求項19に記載のエチレン系共重合体組成物からなる成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06376

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C08F210/02, C08L23/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ C08F210/00-210/18, C08L23/00-23/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 6-298825 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 25 October, 1994 (25.10.94), entire description & WO 94/18250 A1 & WO 94/19381 A1 & EP 683184 A1 & EP 690079 A1 & US 5747620 A1 & US 6121402 A1	1-22
Y	EP 416815 A2 (The Dow Chemical Company), 13 March, 1991 (13.03.91), entire description & JP 3-163088 A & WO 94/7928 A1 & JP 8-506135 A & US 5869575 A & US 5872201 A & US 6013819 A1 & US 6025448 A1 & EP 1044995 A1	1-22
PX	JP 2000-239457 A (Mitsui Chemicals, Ltd.), 05 September, 2000 (05.09.00), entire description (Family: none)	1-22

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 September, 2001 (28.09.01)

Date of mailing of the international search report
16 October, 2001 (16.10.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ¹ C08F210/02, C08L23/08		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ¹ C08F210/00-210/18, C08L23/00-23/36		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y.	JP 6-298825 A (出光興産株式会社) 25. 10月. 1994 (25. 10. 94), 全明細書 & WO 94/18250 A1 & WO 94/19381 A1 & EP 683184 A1 & EP 690079 A1 & US 5747620 A1 & US 6121402 A1	1-22
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		
の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	28.09.01	国際調査報告の発送日
国際調査機関の名称及びあて先	日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 三谷 様子
		4 J 9362
		電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	EP 416815 A2 (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 13. 3月. 1991 (13. 03. 91), 全明細書 & JP 3-163088 A & WO 94/7928 A1 & JP 8-506135 A & US 5869575 A & US 5872201 A & US 6013819 A1 & US 6025448 A1 & EP 1044995 A1	1-22
PX	JP 2000-239457 A (三井化学株式会社) 5. 9月. 2000 (05. 09. 00), 全明細書 (ファミリーなし)	1-22